

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-090893

(43)Date of publication of application : 10.04.1998

(51)Int.Cl. G03F 7/038
 C08L101/02
 C09D 5/00
 C09D133/06
 G03F 7/004
 // H05K 3/28

(21)Application number : 08-243450

(71)Applicant : RIKAGAKU KENKYUSHO

(22)Date of filing : 13.09.1996

(72)Inventor : TAJIMA YUUSUKE

ISHII TADAHIRO

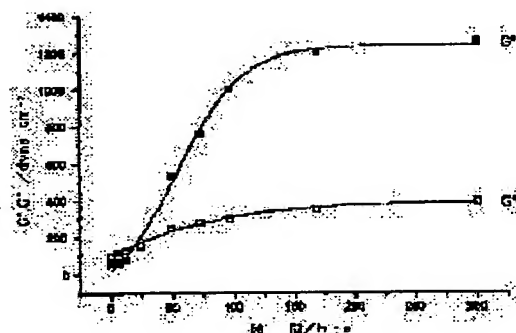
TAKEUCHI KAZUO

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive resin compsn. using a relatively small amt. of Fullerene and curable with visible light.

SOLUTION: This photosensitive resin compsn. contains Fullerene and a high molecular compd. having a functional group capable of reacting with the Fullerene under irradiation with visible light. A negative type image element is formed as follows; a layer of this compsn. is formed and irradiated with visible light through a photomask having a visible radiation transmitting pattern, the irradiated part in the layer is cured and the uncured part in the layer is removed to form a patterned resist film. A device is produced by etching an image forming layer through the resist film and then removing the resist film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2878654

[Date of registration]

22.01.1999

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-90893

(43)公開日 平成10年(1998)4月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	FI	
G 0 3 F 7/038		G 0 3 F 7/038	
C 0 8 L 101/02		C 0 8 L 101/02	
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	C
133/06		133/06	
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 Z
審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平8-243450

(22)出願日 平成8年(1996)9月13日

(71)出願人 000006792

理化学研究所

埼玉県和光市広沢2番1号

(72)発明者 田島 右副

東京都文京区湯島1-2-10 サンライン

御茶の水503

(72)発明者 石井 忠浩

埼玉県川越市伊勢原町1-11-1

(72)発明者 武内 一夫

埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所
内

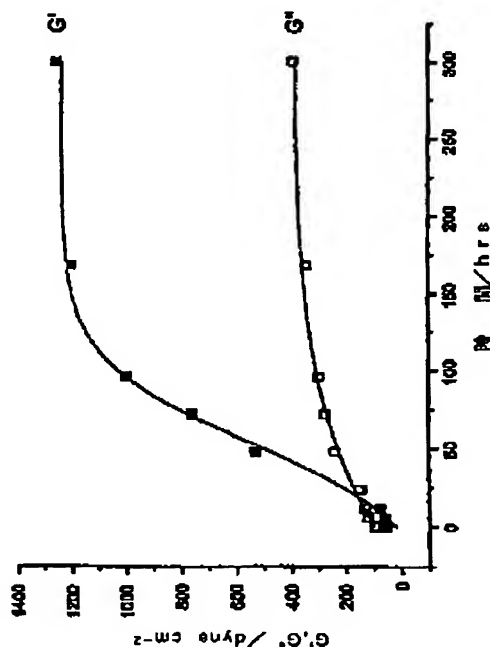
(74)代理人 弁理士 植澤 秀夫 (外1名)

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 比較的少量のフラーレンを用い、かつ可視光領域の光での硬化が可能な感光性樹脂組成物の提供、及びこの感光性樹脂組成物を用いたネガ型画素の形成方法及びデバイスの製造方法の提供。

【解決手段】 フラーレン及び可視光照射下でフラーレンと反応し得る官能基を有する高分子化合物を含有する感光性樹脂組成物。前記組成物からなる層を形成する工程、前記層に、その一部に可視光線を透過するパターンを有するフォトマスクを介して可視光を照射して、前記層中の可視光を照射した部分を硬化する工程、及び前記層の未硬化の部分を除去してパターンを有するレジスト膜を形成する工程を含むネガ型画素の形成ならびに、前記像形成層の露出部をエッチングする工程、及び前記レジスト膜を除去する工程を含むデバイスの製造方法。



(2)

特開平10-90893

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フラーレン及び可視光照射下でフラーレンと反応し得る官能基を有する高分子化合物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項2】 可視光照射下でフラーレンと反応する官能基が置換または無置換のヘテロ環である請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 ヘテロ環が置換または無置換のフラン、チオフェンまたはピロールである請求項2記載の組成物。

【請求項4】 フラーレン及び高分子化合物を可溶化し得る溶媒をさらに含有する請求項1～3のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項5】 顔料をさらに含有する請求項1～4のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項6】 フラーレン及び可視光照射下でフラーレンと反応し得る官能基を有する高分子化合物を含有する層を形成する工程、前記層に、その一部に可視光線を透過するパターンを有するフォトマスクを介して可視光を照射して、前記層中の可視光を照射した部分を硬化する工程、及び前記層の未硬化の部分を除去してパターンを有するレジスト膜を形成する工程を含むことを特徴とするネガ型画素の形成方法。

【請求項7】 フラーレン及び可視光照射下でフラーレンと反応し得る官能基を有する高分子化合物を含有する層を基板上の像形成層上に形成する工程、前記層に、その一部に可視光線を透過するパターンを有するフォトマスクを介して可視光を照射して、前記層中の可視光を照射した部分を硬化する工程、前記層の未硬化の部分を除去してパターンを有するレジスト膜を形成する工程、及び前記像形成層の露出部をエッチングする工程、及び前記レジスト膜を除去する工程を含むことを特徴とするデバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フラーレンを感光性架橋剤として含有する感光性樹脂組成物に関し、より詳しくは可視領域の光によっても光硬化可能な感光性樹脂組成物に関する。本発明の感光性樹脂組成物は、例えば、半導体素子、液晶素子等の分野で使用されるフォトレジストとして有用である。

【0002】

【従来技術】半導体や液晶表示素子製造用のネガ型レジストとしては、例えば、スチルバゾール変性ポリビニルアルコールやベンゾフェノン等の光ラジカル発生剤と多価アクリレートとの混合物が使用されている。このレジストは、g線(436nm)やi線(366nm)等の光源を照射して硬化させることで使用される。また、フラーレンを用

いるレジストも幾つか知られている。例えば、特開平6-167812号には、フラーレンと感光剤とからなる感光材料組成物が開示されている。特開平6-19136号には、フラーレンに感光基を付与することにより得られる感光材料が開示されている。また、特開平7-134413号には、フラーレン含有レジスト材料を用いたデバイス作成プロセスが開示されている。しかるに、これらは、基本的にフラーレン同士を結合させることで薄膜を形成させるもので、薄膜の形成には多量のフラーレンを必要とする。ところが、現在のところフラーレンは高価であり、これらの組成物を用いるフォトレジストの作成は実用的ではない。

【0003】また、特開平7-62105号には、フラーレン含有ケイ素ポリマーが開示されている。このポリマーは、主鎖にフラーレンを含む感光性樹脂であるが、その感光性は主鎖にケイ素原子を有することによると説明されている。これらのレジストの硬化には、紫外線或いはそれより短波長の放射線の照射が必要である。短波長の放射線の使用により、より微細なパターンの作成は容易になるが、レジストにカーボンブラック等の放射線の吸収剤が混在する場合、多量の放射線の照射が必要となる。また、それ程微細なパターンを必要としない場合、より長波長の例えば、可視光領域の光での硬化が可能であれば、危険性の多い短波長の放射線の使用は不要となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、比較的少量のフラーレンを用い、かつ可視光領域の光での硬化が可能な新たな感光性樹脂組成物を提供することにある。さらに本発明の目的は、この感光性樹脂組成物を用いたネガ型画素の形成方法及びデバイスの製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、フラーレン及び可視光照射下でフラーレンと反応し得る官能基を有する高分子化合物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物に関する。

【0006】さらに本発明は、フラーレン及び可視光照射下でフラーレンと反応し得る官能基を有する高分子化合物を含有する層を形成する工程、前記層に、その一部に可視光線を透過するパターンを有するフォトマスクを介して可視光を照射して、前記層中の可視光を照射した部分を硬化する工程、及び前記層の未硬化の部分を除去してパターンを有するレジスト膜を形成する工程を含むことを特徴とするネガ型画素の形成方法に関する。

【0007】さらに本発明は、フラーレン及び可視光照射下でフラーレンと反応し得る官能基を有する高分子化合物を含有する層を基板上の像形成層上に形成する工程、前記層に、その一部に可視光線を透過するパターンを有するフォトマスクを介して可視光を照射して、前記

10

20

30

40

50

(3)

特開平10-90893

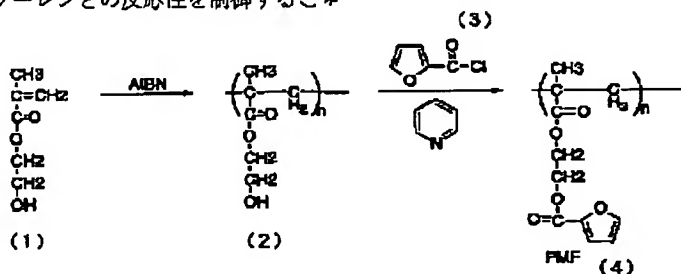
3

層中の可視光を照射した部分を硬化する工程、前記層の未硬化の部分を除去してパターンを有するレジスト膜を形成する工程、前記像形成層の露出部をエッチングする工程、及び前記レジスト膜を除去する工程を含むことを特徴とするデバイスの製造方法。に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について説明する。フラーレンは、炭素からなり、かつ中空を有する分子であり、本発明では、例えば、炭素数が60である C_{60} 、炭素数が70である C_{70} 、炭素数が82である C_{82} 等の公知のフラーレンを制限なく使用できる。また、可視光照射下でフラーレンと反応し得る官能基を有する高分子化合物において、「可視光照射下でフラーレンと反応し得る官能基」とは、半酸化電位($E_{1/2}(\text{ox})$) (V vs SCE)が1.8以上である官能基が好ましい。そのような官能基としては、例えば、置換または無置換のヘテロ環を挙げることができる。また、ヘテロ環としては、フラン環、チオフェン環またはピロール環を挙げることができる。これらのヘテロ環は、無置換であるか、あるいは置換基を有してもよい。

【0009】置換基の種類及び個数により上記半酸化電位を変化させて、フラーレンとの反応性を制御すること*



【0012】メタクリル酸2-ヒドロキシエチル(1)を重合開始剤アゾビスイソブチルニトリル(AIBN)の存在下重合してポリメタクリル酸2-ヒドロキシエチル(2)を得る。この重合条件を調整することで、得られる高分子化合物の分子量を調整できる。次いでポリメタクリル酸2-ヒドロキシエチル(2)と塩化2-フロイル(3)とをピリジン中で反応させてポリメタクリル酸フランエステル(4)を得る。塩化2-フロイル(3)の反応量を変化させることで、フランエステル基の導入量と2-ヒドロキシエチル量の比率を変化させることができる。

【0013】本発明の組成物は、上記フラーレンと高分子化合物を可溶化し得る溶剤をさらに含有することができる。このような溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ベンズニトリル、クロロナフタレン、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、デカリン等の溶媒を少なくとも1種用いることができる。

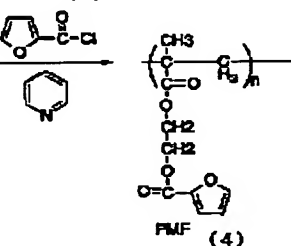
*とができる。置換基としては、例えば、カルボキシメチル、カルボキシエチル等のアルキルエステルや CHO -基等を挙げることができる。但し、これらに制限されるものではない。ヘテロ環以外に、例えば、一級アミン類、二級アミン類、三級アミン類、アントラセン類、エノン類、ベンゾイン類等も「可視光照射下でフラーレンと反応し得る官能基」となり得る。本発明において使用する高分子化合物は、これらの官能基を一分子中に少なくとも1つ導入したものである。また、高分子化合物の主鎖には、特に制限はなく、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリイミド等であることができる。但し、これらに限定されるものではない。

【0010】このような高分子化合物は、公知の方法により適宜製造でき、例えば、ヘテロ環を側鎖に有する高分子化合物は、フルフリルアルコールを用いることにより日本化学会編新実験化学講座19 [I] p333等に記載の公知の方法により製造できる。より具体的には、下記のスキームに示す方法によりポリメタクリル酸フランエステルを製造できる。

【0011】

【化1】

(3)



【0014】本発明の組成物において上記フラーレンと高分子化合物との比率は、組成物の感光性能や製膜等の性能や、フラーレンの可溶性等を考慮して適宜決定できるが、例えば、高分子化合物100重量部に対して0.001~10重量部とすることができる。但し、この範囲に限定されるものではない。また、溶媒の量は、高分子化合物やフラーレンの種類及び比率、さらには、溶媒の種類に応じて適宜決定できる。

【0015】また、本発明の組成物は、必要により顔料をさらに含有することができる。顔料としては、有機顔料やカーボンブラック等を例示できる。

【0016】本発明の感光性樹脂組成物は、可視光領域の光を照射することにより硬化する。これは、フラーレンと高分子化合物が有する官能基とが反応し、しかも、1分子のフラーレンが複数の官能基と反応することから、フラーレンが架橋剤の働きをするためであると考えられる。硬化に必要な光の種類(波長、強度)や照射時間等は、感光性樹脂組成物の組成に応じて適宜決定できる。

(4)

特開平10-90893

5

【0017】本発明のネガ型画素の形成方法において、フラーレン及び可視光照射下でフラーレンと反応し得る官能基を有する高分子化合物を含有する層は、上記本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成することができる。この感光層の膜厚等は、適宜決定できるが、例えば、0.1~10 μ mの範囲である。尚、感光層の形成に際して、コーティングの後に必要により、予備加熱することもできる。次に、この感光層に、その一部に可視光線を透過するパターンを有するフォトマスクを介して可視光を照射して、前記層中の可視光を照射した部分を硬化する。パターンを有するフォトマスクのパターンや素材等には特に制限はない。また、硬化に必要な光の種類（波長、強度）や照射時間等は、感光性樹脂組成物の組成に応じて適宜決定できるが、例えば、200~800nmの波長範囲の光を1秒間~10分間照射することができる。尚、400~800nmの波長範囲の可視光のみでも良好に硬化させることができる。次に、感光層の未硬化の部分を除去してパターンを有するレジスト膜を形成する。この現像工程は、例えば、未硬化の組成物を溶解し易い、溶媒を用いて行うことができる。このような溶媒としては、前記の本発明の組成物に使用し得る溶媒を挙げることができる。このように現像することで、ネガ型画素を形成することができる。

【0018】本発明のデバイスの製造方法において、フラーレン及び可視光照射下でフラーレンと反応し得る官能基を有する高分子化合物を含有する層（感光層）を基板上の像形成層上に形成する。この感光層は上記ネガ型画素の形成方法のそれと同様のものである。また、ここで用いる基板や像形成層は、公知のものから適宜選択できる。次に、前記感光層に、その一部に可視光線を照射するパターンを有するフォトマスクを介して可視光を照射して、前記層中の可視光を照射した部分を硬化し、さらに感光層の未硬化の部分を除去してパターンを有するレジスト膜を形成する。これらの工程は、上記ネガ型画素の形成方法と同様に行うことができる。次に、前記像形成層の露出部をエッチングし、レジスト膜を除去する。ここでのエッチングは乾式及び湿式エッチングのいずれでも良く、公知のエッチング法をそのまま利用できる。また、レジスト膜の除去は、例えば、加熱することにより行うことができる。このようにしてデバイスを製造することができる。

【0019】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに説明する。
実施例1

高純度のフラーレンC₆₀（99.98%、Term社製）0.75gと参考例1で合成したポリメタクリル酸フランエステル10.0gをトルエン50mlに溶解して均一な溶液とし、更にカーボンブラック10.0gを分散混合して顔料分散溶液を調製した。この溶液をボアサイズ0.1 μ mのフィルターで濾過した後、シリコンウエハーにスピンコートし更に

6

80℃で10分間予備加熱することで膜厚1.5 μ mの薄膜を形成した。この薄膜にフォトマスクを介して光照射（150WのXeアークランプ及び530nmカット色ガラスフィルターを使用）した後、トルエンで1分間現像することで線幅5 μ m以下のネガ型画素を形成した。

【0020】実施例2

高純度のフラーレンC₆₀（99.98%、Term社製）0.75gと参考例1で合成したポリメタクリル酸ジエチルアミンエステル10.0gをベンゾニトリル50mlに溶解して均一な溶液とし、更にカーボンブラック10.0gを分散混合して顔料分散溶液を調製した。この溶液をボアサイズ0.5 μ mのフィルターで濾過した後、シリコンウエハーにスピンコートし更に80℃で10分間予備加熱することで膜厚1.5 μ mの薄膜を形成した。この薄膜にフォトマスクを介して光照射（150WのXeアークランプ）した後、ベンゾニトリルで1分間現像することで線幅5 μ m以下のネガ型画素を形成した。

【0021】比較例1

ビスアジド化合物を1.0gとメタクリル酸/メタクリル酸ベンジルエステル（重量比25/75）共重合体10.0gをメタノール50mlに溶解して均一な溶液とし、更にカーボンブラック10.0gを分散混合して顔料分散溶液を調製した。この溶液をボアサイズ0.5 μ mのフィルターで濾過した後、シリコンウエハーにスピンコートし更に80℃で10分間予備加熱することで膜厚1.5 μ mの薄膜を形成した。この薄膜にフォトマスクを介して光照射（150WのXeアークランプ）した後、NaOH水溶液で30秒間浸漬すると薄膜は全て溶解し、画素を形成することはできなかった。

【0022】実施例3

高純度のフラーレンC₆₀を0.75gと参考例2で合成したメタクリル酸/メタクリル酸フランエステル（重量比25/75）共重合体10.0gをトルエン50mlに溶解して均一な溶液を調製した。この溶液をボアサイズ0.1 μ mのフィルターで濾過した後、シリコンウエハーにスピンコートし更に80℃で10分間予備加熱することで膜厚1.5 μ mの薄膜を形成した。この薄膜にフォトマスクを介して可視光照射（150WのXeアークランプおよび530nmカット色ガラスフィルターを使用）した後、NaOH水溶液で1分間現像することで線幅5 μ m以下のネガ型画素を形成した。

【0023】比較例2

ビスアジド化合物を1.0gとメタクリル酸/メタクリル酸ベンジルエステル（重量比25/75）共重合体10.0gをメタノール50mlに溶解して均一な溶液を調製した。この溶液をボアサイズ0.1 μ mのフィルターで濾過した後、シリコンウエハーにスピンコートし更に80℃で10分間予備加熱することで膜厚1.5 μ mの薄膜を形成した。この薄膜にフォトマスクを介して可視光照射（150WのXeアークランプおよび530nmカット色ガラスフィルター

(5)

特開平10-90893

7

を使用) した後にNaOH水溶液で30秒間浸漬すると薄膜は全て溶解し、画素を形成することはできなかった。

【0024】実施例4

高純度のフラーレン C_{60} (99.98 %, Term社製) 0.072gと参考例1で合成したポリメタクリル酸フランエステル1gとを1,1,2,2-テトラクロロエタン5mlに溶解して均一な溶液とした。この溶液に室温で可視光照射(150WのXeアークランプ及び530nm カット色ガラスフィルターを使用) したときの貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の経時変化を、ビスコエラストメーターにより測定した。結果を図1に示す。図1から、貯蔵弾性率 G' が経時に増大して、可視光の照射により、弾性体に変化したことが分かる。

【0025】参考例1：ポリメタクリル酸フランエステルの合成

メタクリル酸2-ヒドロキシエチル30gとアゾビスイソブチルニトリル0.1gをイソプロパノール100mlに溶解させ、80℃で加熱撹拌を6時間行った。次いで、約1リットルのn-ヘキサノール中に反応液をゆっくりと注ぎ、凝固沈殿物を濾過して、ポリメタクリル酸2-ヒドロキシエチル(ポリスチレン換算数平均分子量約50000)の白色粉末24gを得た。得られた粉末10gをピリジン50mlに溶解させ、室温で撹拌しながら塩化2-フロイル12gを滴下し、約12時間撹拌を続けた。次いで、2N塩酸および飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した。その結果、淡赤色粉末のポリメタクリル酸フランエステル11.5gを得た。得られたポリメタクリル酸フランエステルの物性値を表1に示す。

【0026】

【表1】

*

UV/vis, nm in CH_2Cl_2	250
IR, cm^{-1} KBr disk	3100 (フラン) 1730 (エステル)
1H -NMR, δ 500MHz, in $CDCl_3$	6.52 (s, 1H) 7.26 (m, 2H)

10

【0027】参考例2：メタクリル酸/メタクリル酸フランエステル共重合体の合成

メタクリル酸25gとメタクリル酸フランエステル75gをセロソルブアセテート300gに溶解した。得られた溶液にアゾビスイソブチルニトリル(AIBN) 0.1gを加え、80℃で加熱して重合を6時間行った。得られた反応液をn-ヘキサノール中にゆっくりと注ぎ、凝固沈殿物を濾過して、メタクリル酸/メタクリル酸フランエステル共重合体(ポリスチレン換算数平均分子量約50000)の白色粉末を定量的に得た。

【0028】

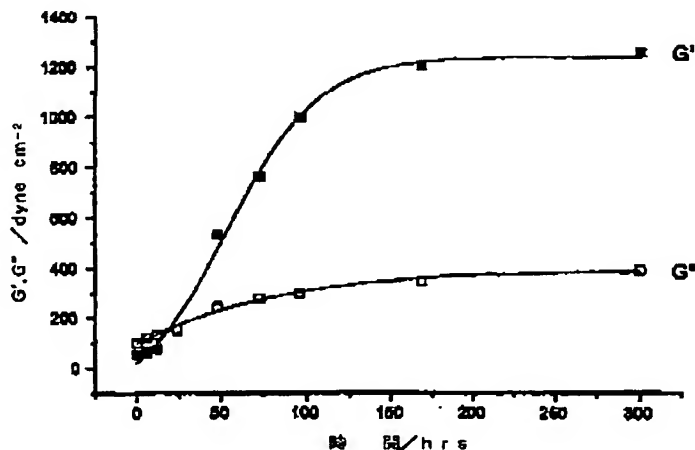
【発明の効果】本発明によれば、比較的少量のフラーレンを用い、かつ可視光領域の光での硬化が可能な新たな感光性樹脂組成物を提供することができる。さらに、この感光性樹脂組成物を用いることで、可視光領域の光を利用して、ネガ型画素の形成やデバイスの製造が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例4で測定した貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の測定結果。

*

【図1】



(6)

特開平10-90893

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁸

// H05K 3/28

識別記号

F I

H05K 3/28

D

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-090893

(43)Date of publication of application : 10.04.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/038
C08L101/02
C09D 5/00
C09D133/06
G03F 7/004
// H05K 3/28

(21)Application number : 08-243450

(22)Date of filing : 13.09.1996

(71)Applicant : RIKAGAKU KENKYUSHO

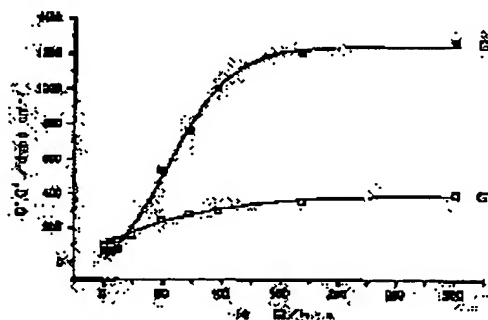
(72)Inventor : TAJIMA YUUSUKE
ISHII TADAHIRO
TAKEUCHI KAZUO

(54) PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive resin compsn. using a relatively small amt. of Fullerene and curable with visible light.

SOLUTION: This photosensitive resin compsn. contains Fullerene and a high molecular compd. having a functional group capable of reacting with the Fullerene under irradiation with visible light. A negative type image element is formed as follows: a layer of this compsn. is formed and irradiated with visible light through a photomask having a visible radiation transmitting pattern, the irradiated part in the layer is cured and the uncured part in the layer is removed to form a patterned resist film. A device is produced by etching an image forming layer through the resist film and then removing the resist film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2878654

[Date of registration] 22.01.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

- [Claim 1] The photopolymer constituent characterized by containing fullerene and the high molecular compound which has the functional group which can react under fullerene and a light exposure.
- [Claim 2] The constituent according to claim 1 whose functional group which reacts with fullerene under a light exposure is the heterocycle which is not permuted [a permutation or].
- [Claim 3] The constituent according to claim 2 whose heterocycle is the furan which is not permuted [a permutation or], a thiophene, or a pyrrole.
- [Claim 4] A constituent given in any 1 term of claims 1-3 which contain further the solvent which can solubilize fullerene and a high molecular compound.
- [Claim 5] A constituent given in any 1 term of claims 1-4 which contain a pigment further.
- [Claim 6] The formation approach of the negative-mold pixel which characterizes by to include the process which hardens the part which irradiated the light under fullerene and a light exposure through the photo mask which has the pattern which penetrates a visible ray at the part in fullerene, the process which form the layer containing the high molecular compound which has the functional group which can react, and said layer, and irradiated the light in said layer, and the process which form the resist film which removes the part which is not hardened [of said layer] and has a pattern.
- [Claim 7] The process which forms the layer containing the high molecular compound which has with fullerene the functional group which can react on the image formation layer on a substrate under fullerene and a light exposure. The light is irradiated at the part at said layer through the photo mask which has the pattern which penetrates a visible ray. The manufacture approach of the device characterized by including the process which hardens the part which irradiated the light in said layer, the process which forms the resist film which removes the part which is not hardened [of said layer] and has a pattern, the process which etches the outcrop of said image formation layer, and the process which removes said resist film.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the photopolymer constituent in which photo-curing is possible also by the light of a visible region in more detail about the photopolymer constituent which contains fullerene as a photosensitive cross linking agent. The photopolymer constituent of this invention is useful as a photoresist used in fields, such as a semiconductor device and a liquid crystal device.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a semi-conductor or negative resist for liquid crystal display component manufacture, the mixture of optical radical generating agents, such as still BAZORU denaturation polyvinyl alcohol and a benzophenone, and multiple-valued acrylate is used, for example, this resist — g line (436nm) and i line (366nm) etc. — it is used by irradiating the light source and stiffening it. Moreover, some resists using fullerene are also known. For example, the sensitive-material constituent which consists of fullerene and a sensitization agent is indicated by JP,6-167812,A. The sensitive material obtained by giving a sensitization radical to fullerene is indicated by JP,6-19136,A. Moreover, the device creation process of having used the fullerene content resist ingredient is indicated by JP,7-134413,A. However, these make a thin film form by combining fullerene fundamentally, and need a lot of fullerene for formation of a thin film. However, now fullerene is expensive and creation of the photoresist using these constituents is not practical.

[0003] Moreover, the fullerene content silicon polymer is indicated by JP,7-62105,A. Although this polymer is a photopolymer which contains fullerene in a principal chain, it is explained that that photosensitivity is because it has a silicon atom in a principal chain. The radiation of short wavelength needs to be irradiated for hardening of these resists than ultraviolet rays or it. Although creation of a more detailed pattern becomes easy, when the absorbent of radiations, such as carbon black, is intermingled in a resist, the exposure of a lot of radiations is needed with use of the radiation of short wavelength. Moreover, if hardening with the light of long wavelength, for example, a light field, is more possible when you do not need so detailed a pattern, use of the radiation of short wavelength with much danger will become unnecessary.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, the purpose of this invention is to offer the new photopolymer constituent in which hardening with the light of a light field is possible, using comparatively little fullerene. Furthermore, the purpose of this invention is to offer the formation approach of a negative-mold pixel of having used this photopolymer constituent, and the manufacture approach of a device.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention relates to the photopolymer constituent characterized by containing fullerene and the high molecular compound which has the functional group which can react under fullerene and a light exposure.

[0006] Furthermore, it is this invention. The process which forms the layer containing the high molecular compound which has with fullerene the functional group which can react under fullerene and a light exposure. The light is irradiated at the part at said layer through the photo mask which has the pattern which penetrates a visible ray. It is related with the formation approach of the negative-mold pixel characterized by including the process which hardens the part which irradiated the light in said layer, and the process which forms the resist film which removes the part which is not hardened [of said layer] and has a pattern.

[0007] The process at which this invention furthermore forms the layer containing the high molecular compound which has with fullerene the functional group to which it can react on the image formation layer on a substrate under fullerene and a light exposure. The light is irradiated at the part at said layer through the photo mask which has the pattern which penetrates a visible ray. The manufacture approach of the device characterized by including the process which hardens the part which irradiated the light in said layer, the process which forms the resist film which removes the part which is not hardened [of said layer] and has a pattern, the process which etches the outcrop of said image formation layer, and the process which removes said resist film. It is alike and is related.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained. C60 whose a carbon number it is the molecule which fullerene consists of carbon and has hollow, and is 60 in this invention, for example C70 whose a carbon number is 70 C82 whose a carbon number is 82 etc. — it can be used without a limit of well-known fullerene. Moreover, it sets under a light exposure to fullerene and the high molecular compound which has the functional group which can react, and, for "the functional group which can react with fullerene under a light exposure", mesial magnitude oxidation

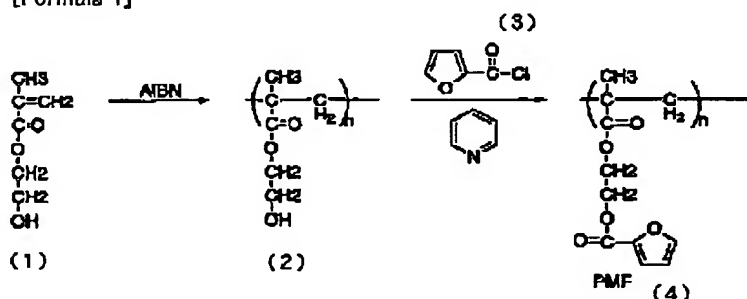
potential (E1/2 (ox)) (V vs S C E) is 1.8. The functional group which it is above is desirable. As such a functional group, the heterocycle which is not permuted [a permutation or] can be mentioned, for example. Moreover, as heterocycle, a furan ring, a thiophene ring, or a pyrrole ring can be mentioned. Such heterocycles were not permuted or may have a substituent.

[0009] The above-mentioned mesial magnitude oxidation potential can be changed by the class and the number of a substituent, and reactivity with fullerene can be controlled. As a substituent, alkyl ester, CHO-radicals, etc., such as carboxymethyl and carboxy ethyl, can be mentioned, for example. However, it is not restricted to these. In addition to heterocycle, for example, primary amine, the second class AMI **, the third class amines, anthracene, enone, and benzoin can serve as "a functional group which can react with fullerene under a light exposure." The high molecular compound used in this invention introduces these functional groups into [at least one] a monad. Moreover, there can be especially no limit in the principal chain of a high molecular compound, for example, they can be the Pori (meta) acrylic acid, polyvinyl alcohol, polyimide, etc. However, it is not limited to these.

[0010] The high molecular compound which can manufacture such a high molecular compound suitably by the well-known approach, for example, has heterocycle in a side chain can be manufactured by the well-known approach of a publication by using furfuryl alcohol in new experimental science lecture edited by the Chemical Society of Japan 1900 p333 grade. More specifically, polymethacrylic acid furan ester can be manufactured by the approach shown in the following scheme.

[0011]

[Formula 1]



[0012] Polymerization initiator azobis isobutyl nitril (azobisuisobutironitoriru) carries out the bottom polymerization of existence of the methacrylic-acid 2-hydroxyethyl (1), and polymethacrylic acid 2-hydroxyethyl (2) is obtained. By adjusting this polymerization condition, the molecular weight of the high molecular compound obtained can be adjusted. Polymethacrylic-acid furan ester (4) Subsequently, make polymethacrylic acid 2-hydroxyethyl (2) and chlorination 2-furoyl (3) react in a pyridine, and obtain it. By changing the reacting weight of chlorination 2-furoyl (3), the ratio of the amount of installation of a furan ester group and the amount of 2-hydroxyethyl can be changed.

[0013] The constituent of this invention can contain further the solvent which can solubilize the above-mentioned fullerene and a high molecular compound. As such a solvent, at least one sort of solvents, such as benzene, toluene, a xylene, a chlorobenzene, 1, 2-dichlorobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene, a benzonitrile, a chloronaphthalene, dichloromethane, chloroform, 1,2-dichloroethane, 1, 1, 2 and 2, -tetrachloroethane, and a decalin, can be used, for example.

[0014] Although the ratio of the above-mentioned fullerene and a high molecular compound can be suitably determined in the constituent of this invention in consideration of engine performance, such as photosensitive ability of a constituent, and film production, the solubilization nature of fullerene, etc., it can consider as 0.001 - 10 weight section to the high-molecular-compound 100 weight section, for example. However, it is not limited to this range. Moreover, the amount of a solvent can be suitably determined as the class of a high molecular compound or fullerene and a ratio, and a pan according to the class of solvent.

[0015] Moreover, the constituent of this invention can contain a pigment further as occasion demands. An organic pigment, carbon black, etc. can be illustrated as a pigment.

[0016] The photopolymer constituent of this invention is hardened by irradiating the light of a light field. Fullerene and the functional group which a high molecular compound has react, and moreover, since the fullerene of one molecule can react with two or more functional groups, this is considered to be for fullerene to commit a cross linking agent. A class (wavelength, reinforcement), irradiation time, etc. of light required for hardening can be suitably determined according to the presentation of a photopolymer constituent.

[0017] the formation approach of the negative-mold pixel of this invention — the layer containing the high molecular compound which has the functional group which is and can react with fullerene under fullerene and a light exposure can be formed using the photopolymer constituent of above-mentioned this invention. Although the thickness of this sensitization layer etc. can be determined suitably, the range of it is 0.1-10 micrometers, for example. In addition, on the occasion of formation of a sensitization layer, preheating can also be carried out as occasion demands after coating. Next, the part which irradiated the light through the photo mask which has the pattern which penetrates a visible ray to that part, and irradiated the light in said layer at this sensitization layer is hardened. There is especially no limit in the pattern and material of a photo mask which have a pattern. Moreover, although a class (wavelength, reinforcement), irradiation time, etc. of light required for hardening can be suitably determined according to the presentation of a photopolymer constituent, they can irradiate the light of the wavelength range of 200-800nm for

[for / 1 second / -] 10 minutes, for example. In addition, fitness can be made to harden only the light of the wavelength range of 400-800nm. Next, the resist film which removes the part which is not hardened [of a sensitization layer] and has a pattern is formed. This development process can be performed using the solvent which is easy to dissolve the constituent which is not hardened [for example,]. As such a solvent, the solvent which can be used for the constituent of aforementioned this invention can be mentioned. Thus, a negative-mold pixel can be formed in developing negatives.

[0018] In the manufacture approach of the device of this invention, the layer (sensitization layer) containing the high molecular compound which has the functional group which can react with fullerene under fullerene and a light exposure is formed on the image formation layer on a substrate. This sensitization layer is the same as that of it of the formation approach of the above-mentioned negative-mold pixel. Moreover, the substrate and image formation layer which are used here can be suitably chosen from a well-known thing. Next, the resist film which hardens the part which irradiated the light through the photo mask which has the pattern which irradiates a visible ray at the part, and irradiated the light in said layer in said sensitization layer, removes further the part which is not hardened [of a sensitization layer] in it, and has a pattern in it is formed. These processes can be performed like the formation approach of the above-mentioned negative-mold pixel. Next, the outcrop of said image formation layer is etched and the resist film is removed. Any of dry type and wet etching are sufficient as ETCHIGGU here, and it can use the well-known etching method as it is. Moreover, removal of the resist film can be performed by heating, for example. Thus, a device can be manufactured.

[0019]

[Example] An example explains this invention further below.

Fullerene C60 0.75(99.98 %, product made from Term) g of example 1 high grade Polymethacrylic acid furan ester 10.0g compounded in the example 1 of reference It dissolves in toluene 50ml, considers as a uniform solution, and is carbon black 10.0g further. Distributed mixing was carried out and the pigment-content powder solution was prepared. It is pore size 0.1 about this solution. It is thickness 1.5 by carrying out a spin coat to a silicon wafer, and carrying out preheating for 10 minutes at 80 more degrees C, after filtering with the filter of mum. The thin film of mum was formed. After carrying out an optical exposure (Xe arc lamp of 150W and a 530nm cut colored glass filter are used) to this thin film through a photo mask, the negative-mold pixel with a line breadth of 5 micrometers or less was formed in developing negatives for 1 minute with toluene.

[0020] Fullerene C60 0.75(99.98 %, product made from Term) g of example 2 high grade Polymethacrylic acid diethylamine ester 10.0g compounded in the example 1 of reference It dissolves in benzonitrile 50ml, considers as a uniform solution, and is carbon black 10.0g further. Distributed mixing was carried out and the pigment-content powder solution was prepared. It is pore size 0.5 about this solution. It is thickness 1.5 by carrying out a spin coat to a silicon wafer, and carrying out preheating for 10 minutes at 80 more degrees C, after filtering with the filter of mum. The thin film of mum was formed. After carrying out an optical exposure (Xe arc lamp of 150W) to this thin film through a photo mask, the negative-mold pixel with a line breadth of 5 micrometers or less was formed in developing negatives for 1 minute by the benzonitrile.

[0021] They are 1.0g and 10.0g of methacrylic acids / methacrylic-acid benzyl ester (weight ratios 25/75) copolymers about an example of comparison 1 screw azide compound. It dissolves in methanol 50ml, considers as a uniform solution, and is carbon black 10.0g further. Distributed mixing was carried out and the pigment-content powder solution was prepared. It is pore size 0.5 about this solution. It is thickness 1.5 by carrying out a spin coat to a silicon wafer, and carrying out preheating for 10 minutes at 80 more degrees C, after filtering with the filter of mum. The thin film of mum was formed. When it dipped for 30 seconds in the NaOH water solution after carrying out an optical exposure (Xe arc lamp of 150W) to this thin film through a photo mask, all thin films dissolved. and formation ***** was not able to do a pixel.

[0022] Fullerene C60 of example 3 high grade 0.75g A methacrylic acid / 10.0g of methacrylic-acid furan ester (weight ratios 25/75) copolymers compounded in the example 2 of reference It dissolved in toluene 50ml and the uniform solution was prepared. It is pore size 0.1 about this solution. It is thickness 1.5 by carrying out a spin coat to a silicon wafer, and carrying out preheating for 10 minutes at 80 more degrees C, after filtering with the filter of mum. The thin film of mum was formed. After carrying out a light exposure (Xe arc lamp of 150W and a 530nm cut colored glass filter are used) to this thin film through a photo mask, the negative-mold pixel with a line breadth of 5 micrometers or less was formed in developing negatives for 1 minute in a NaOH water solution.

[0023] They are 1.0g and 10.0g of methacrylic acids / methacrylic-acid benzyl ester (weight ratios 25/75) copolymers about an example of comparison 2 screw azide compound. It dissolved in methanol 50ml and the uniform solution was prepared. It is pore size 0.1 about this solution. It is thickness 1.5 by carrying out a spin coat to a silicon wafer, and carrying out preheating for 10 minutes at 80 more degrees C, after filtering with the filter of mum. The thin film of mum was formed. When it dipped for 30 seconds in the NaOH water solution after carrying out a light exposure (Xe arc lamp of 150W and a 530nm cut colored glass filter are used) to this thin film through a photo mask, all thin films dissolved, and formation ***** was not able to do a pixel.

[0024] Fullerene C60 0.072(99.98 %, product made from Term) g of example 4 high grade and polymethacrylic acid furan ester 1g compounded in the example 1 of reference were dissolved in 1,1,2,2-tetrachloroethane 5ml, and it considered as the uniform solution. storage-modulus G' when carrying out a light exposure (Xe arc lamp of 150W and a 530nm cut colored glass filter being used) to this solution at a room temperature, and loss-modulus G'' — ' Aging was measured by bis-KOERASUTOMETA. A result is shown in drawing 1 . From drawing 1 , storage-modulus G' passes, it sometimes increases, and the exposure of the light shows having changed to the elastic body.

[0025] The example 1 of reference: Synthetic methacrylic-acid 2-hydroxyethyl 30g of polymethacrylic acid furan ester

and azobis isobutyl nitril 0.1g were dissolved in isopropanol 100ml, and heating stirring was performed at 80 degrees C for 6 hours. Subsequently, reaction mixture was slowly poured out into about 1l. n-hexanol, coagulation sediment was filtered, and 24g of white powder of polymethacrylic acid 2-hydroxyethyl (polystyrene conversion number average molecular weight 50000 [about]) was obtained. 10g of obtained powder was dissolved in pyridine 50ml, chlorination 2-furoyl 12g was dropped, stirring at a room temperature, and stirring was continued for about 12 hours. Subsequently, 2-N hydrochloric acid and the saturation sodium-hydrogencarbonate water solution washed. Consequently, polymethacrylic acid furan ester 11.5g of pale-red-color powder was obtained. It is Table 1 about the physical-properties value of the obtained polymethacrylic acid furan ester. It is shown.

[0026]

[Table 1]

UV/v l s, nm in CH ₂ Cl ₂	250
I R, cm ⁻¹ KBr disk	3100 (フラン) 1730 (エステル)
¹ H-NMR, δ 500MHz, in CDCl ₃	6.52 (s, 1H) 7.26 (m, 2H)

[0027] The example 2 of reference: 25g of synthetic methacrylic acids of a methacrylic acid / methacrylic-acid furan ester copolymer and methacrylic-acid furan ester 75g were dissolved in cellosolve acetate 300g. Azobis isobutyl nitril (azobisisobutironitoriru) 0.1g was added to the obtained solution, it heated at 80 degrees C, and the polymerization was performed for 6 hours. The obtained reaction mixture was slowly poured out into n-hexanol, coagulation sediment was filtered, and the white powder of a methacrylic acid / methacrylic-acid furan ester copolymer (polystyrene conversion number average molecular weight 50000 [about]) was obtained quantitatively.

[0028]

[Effect of the Invention] According to this invention, the new photopolymer constituent in which hardening with the light of a light field is possible can be offered, using comparatively little fullerene. Furthermore, formation of a negative-mold pixel and manufacture of a device are attained by using this photopolymer constituent using the light of a light field.

[Translation done.]